

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

8、E5793-01

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-034594

(43)Date of publication of application : 02.02.2000

(51)Int.Cl.

C25D 3/38
C25D 7/12
H01L 21/288

(21)Application number : 10-214780

(71)Applicant : JAPAN ENERGY CORP

(22)Date of filing : 15.07.1998

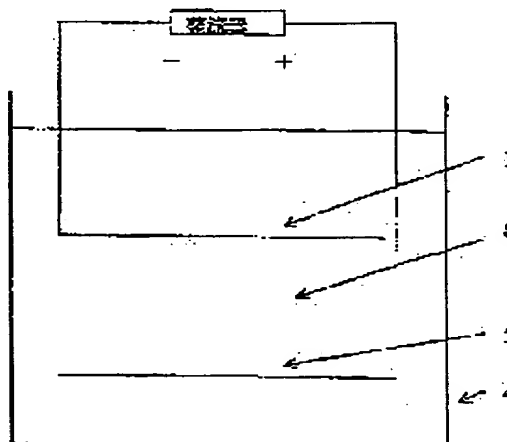
(72)Inventor : OKUBO RIICHI
SEKIGUCHI JIYUNNOSUKE

(54) METHOD FOR COPPER PLATING AND SOLUTION FOR COPPER PLATING

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a controlled copper crystalline morphology when copper used as a semiconductor wiring material is formed by electrolytic copper plating and, especially to obtain such a property that the plating material can be sufficiently embedded in a trench when a semiconductor wafer having the trench is plated.

SOLUTION: The solution 3 for copper plating, which is used for depositing copper on the surface of a semiconductor wafer 1 by electrolytic copper plating, is prepared by controlling the concentration of chlorine to be 0.5 mg/l and adding, as an additive, at least one organic sulfur compound [organic monovalent sulfur compound such as disodium bis(sulfo)disulfide, disodium bis(1-sulfomethyl)disulfide, disodium bis(2-sulfoethyl)disulfide, disodium bis(3-sulfopropyl)disulfide and tetramethylthiuram monosulfide). A representative composition of the solution for electrolytic copper plating is composed of 0.1-100 g/l, expressed in terms of Cu, copper sulfate, 0.1]-500 g/l sulfuric acid, 1-500 μ mol/l organic sulfur compound and the balance water.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

イオンは、めっき析出物の結晶の形態や機械的性質の側に大きな影響を与えているが、反面、これらにはめっき析出物の結晶または粒界に取り込まれて、その純度を低下させる。これは、配剤の電気抵抗の増大や後工程での腐食性の増大につながる。長期の使用中に不純物が粒界に集まり、低抗の増加、断線につながることも予想される(エレクトロイグレーション)。

【0005】本件出願人は、先に、めっき析出物の結晶の形態や機械的性質の制御の目的で積極的に添加されていた塩素を、逆に、塩素濃度を0.5mg/L以下に低下させることにより、析出した銅の結晶粒子を均一で等軸品とすることができ、めっき後の配剤による結晶の形態変化が生じなくなり、併せて、電気めっきにより析出した銅に含まれる不純物の量をきわめて低下させることができたため、特性劣化をなくすことができるとの知見を得た。そして、この知見に基づいて、半導体ウエハー上に電気めっきにより銅析出を行うための方法において、塩素濃度0.5mg/L以下の電気めっき液を用いることを特徴とするめっき方法、及び半導体ウエハー上に電気めっきにより銅析出を行うための銅めっき液において、塩素濃度を0.5mg/L以下としたことを特徴とする銅めっき液を提出した(特開平10-093851号)。これにより、析出した銅の結晶粒子を均一で等軸品とすることができ、めっき後の配剤による結晶の形態変化が生じなくなるため、半導体配線材料として最適となる。

【0006】
[発明が解決しようとする課題] しかしながら、めっきで析出した銅の結晶の大きさを均一化し、また、析出皮膜の場所による配剤の均一化についてまたトレンチ付きの半導体ウエハーにめっきを行う場合のトレンチ内への埋め込み特性について、更なる改善が求められている。特に、そのアスペクト比が高くなった場合には、従来方法では、特異な条件下で発生することが認められた。本発明の課題は、特異な条件下で発生した場合の銅めっき方法は非常に有益であるけれども、それを更に改善して、特にトレンチ付きの半導体ウエハーにめっきを行う場合に、アスペクト比が高くなった場合でも良好なトレンチ内への埋め込み特性を実現できる銅メッキ方法及び銅メッキ液を提供することである。

【課題を解決するための手段】 本発明者は、塩素濃度を0.5mg/L以下とした銅めっき液において、1種類以上の有機酸化化合物を添加することにより、電気めっきの電気化学反応において分極を大きくし、めっきで析出した銅の結晶の大きさを均一化し、また、析出皮膜の場所による配剤の均一化の改善に効果があることを確認した。また、トレンチ付きの半導体ウエハーにめっきを行う場合、トレンチ内への埋め込み特性の改善にも効果があることを認めた。

【0008】この知見に基づいて、本発明は、半導体ウエハー上に電気めっきにより銅析出を行うための方法において、塩素濃度を0.5mg/L以下とし、かつ1種類以上の有機酸化化合物を添加剤として加えた電気めっき液を用いることを特徴とするめっき方法を提供し、本発明はまた、半導体ウエハー上に電気めっきにより銅析出を行うための銅めっき液において、塩素濃度を0.5mg/L以下とし、かつ1種類以上の有機酸化化合物を添加剤として加えたことを特徴とする銅めっき液を提供する。電気めっき液は、代表的に、硫酸銅と硫酸として0.1~100g/L、硫酸:0.1~500g/L、有機酸化化合物:1~500μmol/L、副次的に界面活性剤:1~1000ppm、残部:水の組成を有するものとする。電気めっきを行うに当たって、パルス電流もしくはPR電流を印加することによって、半導体ウエハーは、代表的に、シリコン層とその上の薄い銅層を有している。

【0009】
[発明の実施の形態] 本発明の方法に使用する電気めっき液は、代表的には、硫酸銅を含む硫酸酸性めっき液であり、次のような組成である:

硫酸銅:銅として0.1~100g/L (望ましくは、1~50g/L)
硫酸:0.1~500g/L (望ましくは、10~300g/L)
有機酸化化合物:1~500μmol/L (望ましくは、4~200μmol/L)

残部:水
【0010】本発明の電気めっき液の塩素のレベルは塩素濃度を0.5mg/L以下とされるが、この塩素レベルは、従来の硫酸酸性の電気めっき液に塩素を添加しないといった単純なことで実現されるものではなく、その実現には、使用する全ての材料に塩素が含まれないようにし、系外からの塩素の混入がないようにしなければならない。すなわち、業界で一般的に使用される市販の材料では不適当であり、高純度の材料が必要である。例えば、通常液の塩素のレベルは、通常のイオン交換水で0.3mg/Lであり、純水一級程度の製品で配合した場合、0.8mg/Lに達する。従って、硫酸銅は、エドニートグNH₄T (純) ジヤベソエナジー型) を使用し、硫酸としては、精製分析用グレードのものが適当である。水も超純水を使用するのが好ましい。また、入手した原料中に塩素が含まれる場合は、電気めっき液として使用する前に精製する工程を取り必要がある。精製方法としては、イオン交換樹脂を用いる方法、電解を行う方法などが挙げられる。

【0011】この電気めっき液中の塩素濃度は、0.5mg/L未満、さらに好ましくは0.1mg/L未満が適当である。これ以上の濃度になると、本発明の効果を得られなくなり、析出す銅の結晶は柱状で粗大化

し、また粒界への塩素等の不純物の残留が大きくなる。

【0012】本発明の電気めっき処理を行う際には、公知のように、半導体ウエハーの表面には銅配線を埋め込むためのトレンチが作られ、その表面には、CuがS₁に並置することを防止するためにT₁、T₂、N₁、W及びこれらの置換物またはシリサイドなどから選ばれたシリコン、シリコン、シリコン、シリコンなどの公知の方法で覆われる。この配線は、実施状況によるが、通常、0.01~1.0μm程度である。さらに、シリコン、シリコンの上には、薄い銅の層が、やはり公知の蒸着、スパッタ、CVDといった方法で付けられる。これは、シリコン層は一般的に電気抵抗が大きく、電気めっきにおいてウエハーの周辺部に覆われた接点周辺と中心部では、電流密度の差が大きくなってしまったため、電気抵抗の小さい銅を予め付与しておくためである。この配線は、半導体加工業者によって異なるが、一般に、0.01~0.1μmが適当である。

【0013】本発明のめっき方法は、図1の概念図に示されるようなめっき装置により実施される。めっき材である半導体ウエハー1を、アノード2と対面させて、電気めっき液を封めた電気めっき槽4内に配置する。図1ではこの両者が電気めっき液の液面に対し水平に配置されているが、垂直でもよい。半導体ウエハーは、めっきを行うべき表面を残し、表面は電気めっき液に触れないようシールドする必要がある。給電のための接点は、半導体ウエハーの隣接面に設ける必要がある。アノードには、含リチウムアノード(含有率0.04~0.06%)または、不溶性アノードが用いられる。不溶性アノードとしては、P、P₁、P₂、P₃、P₄、P₅、P₆、P₇、P₈、P₉、P₁₀、P₁₁、P₁₂、P₁₃、P₁₄、P₁₅、P₁₆、P₁₇、P₁₈、P₁₉、P₂₀、P₂₁、P₂₂、P₂₃、P₂₄、P₂₅、P₂₆、P₂₇、P₂₈、P₂₉、P₃₀、P₃₁、P₃₂、P₃₃、P₃₄、P₃₅、P₃₆、P₃₇、P₃₈、P₃₉、P₄₀、P₄₁、P₄₂、P₄₃、P₄₄、P₄₅、P₄₆、P₄₇、P₄₈、P₄₉、P₅₀、P₅₁、P₅₂、P₅₃、P₅₄、P₅₅、P₅₆、P₅₇、P₅₈、P₅₉、P₆₀、P₆₁、P₆₂、P₆₃、P₆₄、P₆₅、P₆₆、P₆₇、P₆₈、P₆₉、P₇₀、P₇₁、P₇₂、P₇₃、P₇₄、P₇₅、P₇₆、P₇₇、P₇₈、P₇₉、P₈₀、P₈₁、P₈₂、P₈₃、P₈₄、P₈₅、P₈₆、P₈₇、P₈₈、P₈₉、P₉₀、P₉₁、P₉₂、P₉₃、P₉₄、P₉₅、P₉₆、P₉₇、P₉₈、P₉₉、P₁₀₀、P₁₀₁、P₁₀₂、P₁₀₃、P₁₀₄、P₁₀₅、P₁₀₆、P₁₀₇、P₁₀₈、P₁₀₉、P₁₁₀、P₁₁₁、P₁₁₂、P₁₁₃、P₁₁₄、P₁₁₅、P₁₁₆、P₁₁₇、P₁₁₈、P₁₁₉、P₁₂₀、P₁₂₁、P₁₂₂、P₁₂₃、P₁₂₄、P₁₂₅、P₁₂₆、P₁₂₇、P₁₂₈、P₁₂₉、P₁₃₀、P₁₃₁、P₁₃₂、P₁₃₃、P₁₃₄、P₁₃₅、P₁₃₆、P₁₃₇、P₁₃₈、P₁₃₉、P₁₄₀、P₁₄₁、P₁₄₂、P₁₄₃、P₁₄₄、P₁₄₅、P₁₄₆、P₁₄₇、P₁₄₈、P₁₄₉、P₁₅₀、P₁₅₁、P₁₅₂、P₁₅₃、P₁₅₄、P₁₅₅、P₁₅₆、P₁₅₇、P₁₅₈、P₁₅₉、P₁₆₀、P₁₆₁、P₁₆₂、P₁₆₃、P₁₆₄、P₁₆₅、P₁₆₆、P₁₆₇、P₁₆₈、P₁₆₉、P₁₇₀、P₁₇₁、P₁₇₂、P₁₇₃、P₁₇₄、P₁₇₅、P₁₇₆、P₁₇₇、P₁₇₈、P₁₇₉、P₁₈₀、P₁₈₁、P₁₈₂、P₁₈₃、P₁₈₄、P₁₈₅、P₁₈₆、P₁₈₇、P₁₈₈、P₁₈₉、P₁₉₀、P₁₉₁、P₁₉₂、P₁₉₃、P₁₉₄、P₁₉₅、P₁₉₆、P₁₉₇、P₁₉₈、P₁₉₉、P₂₀₀、P₂₀₁、P₂₀₂、P₂₀₃、P₂₀₄、P₂₀₅、P₂₀₆、P₂₀₇、P₂₀₈、P₂₀₉、P₂₁₀、P₂₁₁、P₂₁₂、P₂₁₃、P₂₁₄、P₂₁₅、P₂₁₆、P₂₁₇、P₂₁₈、P₂₁₉、P₂₂₀、P₂₂₁、P₂₂₂、P₂₂₃、P₂₂₄、P₂₂₅、P₂₂₆、P₂₂₇、P₂₂₈、P₂₂₉、P₂₃₀、P₂₃₁、P₂₃₂、P₂₃₃、P₂₃₄、P₂₃₅、P₂₃₆、P₂₃₇、P₂₃₈、P₂₃₉、P₂₄₀、P₂₄₁、P₂₄₂、P₂₄₃、P₂₄₄、P₂₄₅、P₂₄₆、P₂₄₇、P₂₄₈、P₂₄₉、P₂₅₀、P₂₅₁、P₂₅₂、P₂₅₃、P₂₅₄、P₂₅₅、P₂₅₆、P₂₅₇、P₂₅₈、P₂₅₉、P₂₆₀、P₂₆₁、P₂₆₂、P₂₆₃、P₂₆₄、P₂₆₅、P₂₆₆、P₂₆₇、P₂₆₈、P₂₆₉、P₂₇₀、P₂₇₁、P₂₇₂、P₂₇₃、P₂₇₄、P₂₇₅、P₂₇₆、P₂₇₇、P₂₇₈、P₂₇₉、P₂₈₀、P₂₈₁、P₂₈₂、P₂₈₃、P₂₈₄、P₂₈₅、P₂₈₆、P₂₈₇、P₂₈₈、P₂₈₉、P₂₉₀、P₂₉₁、P₂₉₂、P₂₉₃、P₂₉₄、P₂₉₅、P₂₉₆、P₂₉₇、P₂₉₈、P₂₉₉、P₃₀₀、P₃₀₁、P₃₀₂、P₃₀₃、P₃₀₄、P₃₀₅、P₃₀₆、P₃₀₇、P₃₀₈、P₃₀₉、P₃₁₀、P₃₁₁、P₃₁₂、P₃₁₃、P₃₁₄、P₃₁₅、P₃₁₆、P₃₁₇、P₃₁₈、P₃₁₉、P₃₂₀、P₃₂₁、P₃₂₂、P₃₂₃、P₃₂₄、P₃₂₅、P₃₂₆、P₃₂₇、P₃₂₈、P₃₂₉、P₃₃₀、P₃₃₁、P₃₃₂、P₃₃₃、P₃₃₄、P₃₃₅、P₃₃₆、P₃₃₇、P₃₃₈、P₃₃₉、P₃₄₀、P₃₄₁、P₃₄₂、P₃₄₃、P₃₄₄、P₃₄₅、P₃₄₆、P₃₄₇、P₃₄₈、P₃₄₉、P₃₅₀、P₃₅₁、P₃₅₂、P₃₅₃、P₃₅₄、P₃₅₅、P₃₅₆、P₃₅₇、P₃₅₈、P₃₅₉、P₃₆₀、P₃₆₁、P₃₆₂、P₃₆₃、P₃₆₄、P₃₆₅、P₃₆₆、P₃₆₇、P₃₆₈、P₃₆₉、P₃₇₀、P₃₇₁、P₃₇₂、P₃₇₃、P₃₇₄、P₃₇₅、P₃₇₆、P₃₇₇、P₃₇₈、P₃₇₉、P₃₈₀、P₃₈₁、P₃₈₂、P₃₈₃、P₃₈₄、P₃₈₅、P₃₈₆、P₃₈₇、P₃₈₈、P₃₈₉、P₃₉₀、P₃₉₁、P₃₉₂、P₃₉₃、P₃₉₄、P₃₉₅、P₃₉₆、P₃₉₇、P₃₉₈、P₃₉₉、P₄₀₀、P₄₀₁、P₄₀₂、P₄₀₃、P₄₀₄、P₄₀₅、P₄₀₆、P₄₀₇、P₄₀₈、P₄₀₉、P₄₁₀、P₄₁₁、P₄₁₂、P₄₁₃、P₄₁₄、P₄₁₅、P₄₁₆、P₄₁₇、P₄₁₈、P₄₁₉、P₄₂₀、P₄₂₁、P₄₂₂、P₄₂₃、P₄₂₄、P₄₂₅、P₄₂₆、P₄₂₇、P₄₂₈、P₄₂₉、P₄₃₀、P₄₃₁、P₄₃₂、P₄₃₃、P₄₃₄、P₄₃₅、P₄₃₆、P₄₃₇、P₄₃₈、P₄₃₉、P₄₄₀、P₄₄₁、P₄₄₂、P₄₄₃、P₄₄₄、P₄₄₅、P₄₄₆、P₄₄₇、P₄₄₈、P₄₄₉、P₄₅₀、P₄₅₁、P₄₅₂、P₄₅₃、P₄₅₄、P₄₅₅、P₄₅₆、P₄₅₇、P₄₅₈、P₄₅₉、P₄₆₀、P₄₆₁、P₄₆₂、P₄₆₃、P₄₆₄、P₄₆₅、P₄₆₆、P₄₆₇、P₄₆₈、P₄₆₉、P₄₇₀、P₄₇₁、P₄₇₂、P₄₇₃、P₄₇₄、P₄₇₅、P₄₇₆、P₄₇₇、P₄₇₈、P₄₇₉、P₄₈₀、P₄₈₁、P₄₈₂、P₄₈₃、P₄₈₄、P₄₈₅、P₄₈₆、P₄₈₇、P₄₈₈、P₄₈₉、P₄₉₀、P₄₉₁、P₄₉₂、P₄₉₃、P₄₉₄、P₄₉₅、P₄₉₆、P₄₉₇、P₄₉₈、P₄₉₉、P₅₀₀、P₅₀₁、P₅₀₂、P₅₀₃、P₅₀₄、P₅₀₅、P₅₀₆、P₅₀₇、P₅₀₈、P₅₀₉、P₅₁₀、P₅₁₁、P₅₁₂、P₅₁₃、P₅₁₄、P₅₁₅、P₅₁₆、P₅₁₇、P₅₁₈、P₅₁₉、P₅₂₀、P₅₂₁、P₅₂₂、P₅₂₃、P₅₂₄、P₅₂₅、P₅₂₆、P₅₂₇、P₅₂₈、P₅₂₉、P₅₃₀、P₅₃₁、P₅₃₂、P₅₃₃、P₅₃₄、P₅₃₅、P₅₃₆、P₅₃₇、P₅₃₈、P₅₃₉、P₅₄₀、P₅₄₁、P₅₄₂、P₅₄₃、P₅₄₄、P₅₄₅、P₅₄₆、P₅₄₇、P₅₄₈、P₅₄₉、P₅₅₀、P₅₅₁、P₅₅₂、P₅₅₃、P₅₅₄、P₅₅₅、P₅₅₆、P₅₅₇、P₅₅₈、P₅₅₉、P₅₆₀、P₅₆₁、P₅₆₂、P₅₆₃、P₅₆₄、P₅₆₅、P₅₆₆、P₅₆₇、P₅₆₈、P₅₆₉、P₅₇₀、P₅₇₁、P₅₇₂、P₅₇₃、P₅₇₄、P₅₇₅、P₅₇₆、P₅₇₇、P₅₇₈、P₅₇₉、P₅₈₀、P₅₈₁、P₅₈₂、P₅₈₃、P₅₈₄、P₅₈₅、P₅₈₆、P₅₈₇、P₅₈₈、P₅₈₉、P₅₉₀、P₅₉₁、P₅₉₂、P₅₉₃、P₅₉₄、P₅₉₅、P₅₉₆、P₅₉₇、P₅₉₈、P₅₉₉、P₆₀₀、P₆₀₁、P₆₀₂、P₆₀₃、P₆₀₄、P₆₀₅、P₆₀₆、P₆₀₇、P₆₀₈、P₆₀₉、P₆₁₀、P₆₁₁、P₆₁₂、P₆₁₃、P₆₁₄、P₆₁₅、P₆₁₆、P₆₁₇、P₆₁₈、P₆₁₉、P₆₂₀、P₆₂₁、P₆₂₂、P₆₂₃、P₆₂₄、P₆₂₅、P₆₂₆、P₆₂₇、P₆₂₈、P₆₂₉、P₆₃₀、P₆₃₁、P₆₃₂、P₆₃₃、P₆₃₄、P₆₃₅、P₆₃₆、P₆₃₇、P₆₃₈、P₆₃₉、P₆₄₀、P₆₄₁、P₆₄₂、P₆₄₃、P₆₄₄、P₆₄₅、P₆₄₆、P₆₄₇、P₆₄₈、P₆₄₉、P₆₅₀、P₆₅₁、P₆₅₂、P₆₅₃、P₆₅₄、P₆₅₅、P₆₅₆、P₆₅₇、P₆₅₈、P₆₅₉、P₆₆₀、P₆₆₁、P₆₆₂、P₆₆₃、P₆₆₄、P₆₆₅、P₆₆₆、P₆₆₇、P₆₆₈、P₆₆₉、P₆₇₀、P₆₇₁、P₆₇₂、P₆₇₃、P₆₇₄、P₆₇₅、P₆₇₆、P₆₇₇、P₆₇₈、P₆₇₉、P₆₈₀、P₆₈₁、P₆₈₂、P₆₈₃、P₆₈₄、P₆₈₅、P₆₈₆、P₆₈₇、P₆₈₈、P₆₈₉、P₆₉₀、P₆₉₁、P₆₉₂、P₆₉₃、P₆₉₄、P₆₉₅、P₆₉₆、P₆₉₇、P₆₉₈、P₆₉₉、P₇₀₀、P₇₀₁、P₇₀₂、P₇₀₃、P₇₀₄、P₇₀₅、P₇₀₆、P₇₀₇、P₇₀₈、P₇₀₉、P₇₁₀、P₇₁₁、P₇₁₂、P₇₁₃、P₇₁₄、P₇₁₅、P₇₁₆、P₇₁₇、P₇₁₈、P₇₁₉、P₇₂₀、P₇₂₁、P₇₂₂、P₇₂₃、P₇₂₄、P₇₂₅、P₇₂₆、P₇₂₇、P₇₂₈、P₇₂₉、P₇₃₀、P₇₃₁、P₇₃₂、P₇₃₃、P₇₃₄、P₇₃₅、P₇₃₆、P₇₃₇、P₇₃₈、P₇₃₉、P₇₄₀、P₇₄₁、P₇₄₂、P₇₄₃、P₇₄₄、P₇₄₅、P₇₄₆、P₇₄₇、P₇₄₈、P₇₄₉、P₇₅₀、P₇₅₁、P₇₅₂、P₇₅₃、P₇₅₄、P₇₅₅、P₇₅₆、P₇₅₇、P₇₅₈、P₇₅₉、P₇₆₀、P₇₆₁、P₇₆₂、P₇₆₃、P₇₆₄、P₇₆₅、P₇₆₆、P₇₆₇、P₇₆₈、P₇₆₉、P₇₇₀、P₇₇₁、P₇₇₂、P₇₇₃、P₇₇₄、P₇₇₅、P₇₇₆、P₇₇₇、P₇₇₈、P₇₇₉、P₇₈₀、P₇₈₁、P₇₈₂、P₇₈₃、P₇₈₄、P₇₈₅、P₇₈₆、P₇₈₇、P₇₈₈、P₇₈₉、P₇₉₀、P₇₉₁、P₇₉₂、P₇₉₃、P₇₉₄、P₇₉₅、P₇₉₆、P₇₉₇、P₇₉₈、P₇₉₉、P₈₀₀、P₈₀₁、P₈₀₂、P₈₀₃、P₈₀₄、P₈₀₅、P₈₀₆、P₈₀₇、P₈₀₈、P₈₀₉、P₈₁₀、P₈₁₁、P₈₁₂、P₈₁₃、P₈₁₄、P₈₁₅、P₈₁₆、P₈₁₇、P₈₁₈、P₈₁₉、P₈₂₀、P₈₂₁、P₈₂₂、P₈₂₃、P₈₂₄、P₈₂₅、P₈₂₆、P₈₂₇、P₈₂₈、P₈₂₉、P₈₃₀、P₈₃₁、P₈₃₂、P₈₃₃、P₈₃₄、P₈₃₅、P₈₃₆、P₈₃₇、P₈₃₈、P₈₃₉、P₈₄₀、P₈₄₁、P₈₄₂、P₈₄₃、P₈₄₄、P₈₄₅、P₈₄₆、P₈₄₇、P₈₄₈、P₈₄₉、P₈₅₀、P₈₅₁、P₈₅₂、P₈₅₃、P₈₅₄、P₈₅₅、P₈₅₆、P₈₅₇、P₈₅₈、P₈₅₉、P₈₆₀、P₈₆₁、P₈₆₂、P₈₆₃、P₈₆₄、P₈₆₅、P₈₆₆、P₈₆₇、P₈₆₈、P₈₆₉、P₈₇₀、P₈₇₁、P₈₇₂、P₈₇₃、P₈₇₄、P₈₇₅、P₈₇₆、P₈₇₇、P₈₇₈、P₈₇₉、P₈₈₀、P₈₈₁、P₈₈₂、P₈₈₃、P₈₈₄、P₈₈₅、P₈₈₆、P₈₈₇、P₈₈₈、P₈₈₉、P₈₉₀、P₈₉₁、P₈₉₂、P₈₉₃、P₈₉₄、P₈₉₅、P₈₉₆、P₈₉₇、P₈₉₈、P₈₉₉、P₉₀₀、P₉₀₁、P₉₀₂、P₉₀₃、P₉₀₄、P₉₀₅、P₉₀₆、P₉₀₇、P₉₀₈、P₉₀₉、P₉₁₀、P₉₁₁、P₉₁₂、P₉₁₃、P₉₁₄、P₉₁₅

ある。もちろん、これらの有機硫黄化合物を使用する場合においては、塩酸の混入のないよう精製を行う必要があることは言うまでもない。また、これらの有機硫黄化合物の濃度については、電気化学的試薬法(CVS)や高速液体クロマトグラフィー(HPLC)により測定する方法がすでに開発されており、管理が容易である。また、有機硫黄化合物の種類はできるだけ少ない方が、管理は容易である。有機硫黄化合物濃度は1~500 $\mu\text{mol/L}$ (好ましくは、4~200 $\mu\text{mol/L}$)とする。下限値未満では、半導体ウエハー上のトレンチへの埋め込み特性が劣化する。他方、上限値を超えると、析出物の特性が劣化する。

[0019] 本発明のめっき液において、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、4級アミンエーテル塩、セラチンなどの界面活性剤を使用することができ、これらは、電気めっきの電気化学反応において分極を大きくし、めっきで析出した銅の結晶の大きさを均一化し、また、析出皮膜の増殖による膜厚の均一化の改善に効果がある。もちろん、これらの界面活性剤を使用する場合においては、塩酸の混入のないよう精製を行なう必要があるのは言うまでもない。界面活性剤は1~1000 ppmの濃度範囲で一般に使用される。

[0020] 本発明の方法により析出した電気めっき膜厚は、半導体ウエハーの表面のトレンチが埋められ、その後の工程であるCMPによる平坦化によって配線が形成される目的に適する範囲であり、半導体加工業者により異なるが、一般的には1~3 μm である。

[0021] 本方法により析出した電気めっき皮膜は、めっき後に通行行われるアニーリング(約400℃)による結晶の大きさがほとんど変化がなく、概数千人の結晶が得られる。これは、従来の多量の有機光沢剤を加えた液からの析出物がめっき後は数百人程度で、アニーリングにより数千人まで粗大化するのとは状況が異なる。このようなアニーリングによる結晶の形態変化が少ないということは、その形態変化の過程においてボイドなどの発生が起これにくくなる。このような耐熱性の要求される用途に対しては、銅の結晶が柱状品であると、膨張収縮による破損によりクラックの発生、さらには腐蝕の可能性があり、結晶形態は、等軸晶が望ましいとされている。本発明の方法では、等軸晶の銅析出物が得られる。従って、この目的のための銅析出物として好ましいものである。

[0022]

[実施例] 実施例及び比較例に基づいて本発明を説明する。塩酸濃度は、前酸液添加による濃度は較法により測定した。

[0023] (実施例1~4及び比較例1~5) 次の表1に示すめっき液を調製し、電気めっきを行った。

[0024]

[表1]

	液の構成	塩酸濃度 (mg/L)
実施例1	銅16 g/L 、硫酸180 g/L 、二酸化トス(3.34wt%)、二酸化シリカ7 mg/L 、精製された超純水、硫酸及び超純水を使用	0.06
実施例2	銅16 g/L 、硫酸180 g/L 、二酸化トス(3.34wt%)、二酸化シリカ15 mg/L 、精製された超純水と市販の硫酸(15.4wt%)及び一般の炭イオン水を使用	0.28
実施例3	銅25 g/L 、硫酸180 g/L 、一酸化チタンメチルチン3.5 mg/L 、精製された超純水、硫酸及び超純水を使用	0.08
実施例4	銅25 g/L 、硫酸180 g/L 、二酸化チタンメチルチン3.5 mg/L 、精製された超純水、硫酸及び超純水を使用	0.08
比較例1	銅16 g/L 、硫酸180 g/L 、精製された超純水、硫酸及び超純水を使用	0.07
比較例2	銅25 g/L 、硫酸180 g/L 、ポリエチレングリコール(MW3500)10 mg/L 、精製された超純水、硫酸及び超純水を使用	0.08
比較例3	銅16 g/L 、硫酸180 g/L 、市販の硫酸液、硫酸及び通常のイオン交換水を使用	0.8
比較例4	銅16 g/L 、硫酸180 g/L 、有機添加剤(CC-1220、銅イオンエネチン)及び塩酸添加	70
比較例5	銅25 g/L 、硫酸180 g/L 、塩酸添加	70

注 CC-1220添加量:1mL/L

[0025] なお、実施例1~4における有機硫黄化合物添加剤の $\mu\text{mol/L}$ 換算濃度は次の通りである:

実施例1: 20 $\mu\text{mol/L}$ (分子塩3.54)

実施例2: 46 $\mu\text{mol/L}$ (分子塩3.26)

実施例3: 24 $\mu\text{mol/L}$ (分子塩2.08)

実施例4: 34 $\mu\text{mol/L}$ (分子塩2.96)

液温は25℃、電流密度は2A/dm²とし、1.5 μm 相当のめっきを行った。得られた析出物についての結果は表2の通りである。なお、アニーリングは7ルビン気流中で、400℃、30分行った。

[表2]

	結晶粒子		結晶形態	不純物 (ppm)	
	as deposited	after annealing		C	Cl
実施例1	500 ~ 5000	500 ~ 5000	等軸晶	<10	<1
実施例2	500 ~ 5000	500 ~ 5000	等軸晶	<10	<1
実施例3	500 ~ 5000	500 ~ 5000	等軸晶	<10	<1
実施例4	500 ~ 5000	500 ~ 5000	等軸晶	<10	<1
比較例1	1000 ~ 5000	1000 ~ 5000	等軸晶	<10	<1
比較例2	500 ~ 5000	500 ~ 5000	等軸晶	<10	<1
比較例3	2000 ~ 5000	2000 ~ 5000	柱狀品	<10	<1
比較例4	100 ~ 500	1000 ~ 5000	等軸晶	20	1
比較例5	3000 ~ 5000	3000 ~ 5000	柱狀品	<10	3

[0027] このように、本発明の方法により、表2の通り、比較例1及び2についても、実施例1~4に見られるように粒子の大ききの揃った等軸晶が析出し、また、不純物レベルも低く抑えることができた。

[0028] ただし、比較例1及び2についても、実施例1~4と同等の粒子の大ききの揃った等軸晶の析出が

析出し、また、不純物レベルも低かった。しかし、トレンチ付きの半導体ウエハーに対し、実施例1並びに比較例1及び2のめっき液を用いて電気めっきを行うと、トレンチへの埋め込み特性について違いが生じた。被めっき基材としては、SiウエハーにTa (0. 05 μm) /Cu (0. 05 μm) をスタンプしたものをを用いた。液温は25℃、電流密度は2A/dm²とし、1. 5 μm 相当のめっきを行った。トレンチのパターンは、深さが1 μm 、幅が0. 5 μm 、0. 65 μm 、及び1. 0 μm の3種類とした。すなわちアスペクト比で、2. 0、1. 5、及び1. 0の3種類である。それぞれのトレンチへの埋め込み特性についての結果は表3の通りである。

【表3】
[0029]

	アスペクト比 2.00 場合のトレンチへの埋め込み特性	アスペクト比 1.50 場合のトレンチへの埋め込み特性	アスペクト比 1.00 場合のトレンチへの埋め込み特性
実施例1	良好	良好	良好
比較例1	ボイド発生	良好	良好
比較例2	ボイド発生	良好	良好

【0030】このように、本発明の方法により、トレンチへの埋め込み特性が向上した。すなわち、アスペクト比が2. 0と高くなった場合には、実施例1では良好な埋め込み特性が得られたのに対して、比較例1及び比較例2ではボイドが発生した。

【表4】

	使用液	電流
実施例5	アスベクト比 1.00	パルス
比較例5	同上	パルス
比較例6	アスベクト比 1.00	パルス
比較例7	同上	パルス
比較例8	アスベクト比 1.00	パルス
比較例9	同上	パルス

【0033】それぞれ電流の設定は次の通りとし、その他の条件は前記と同じとした。
パルス電解 (実施例5、比較例6及び8)
on time : 0. 25ms, 8A/dm²
off time : 0. 75ms
PR電解 (実施例6、比較例7及び9)

【表5】

	結晶粒子		結晶形態	不純物 (ppm)	
	as deposited	after annealing		C	C1
実施例5	500 ~ 5000	500 ~ 5000	等結晶	<10	<1
実施例6	500 ~ 5000	500 ~ 5000	等結晶	<10	<1
比較例5	1000 ~ 5000	1000 ~ 5000	等結晶	<10	<1
比較例6	1000 ~ 5000	1000 ~ 5000	等結晶	<10	<1
比較例7	100 ~ 2000	1000 ~ 6000	等結晶	20	1
比較例8			(追加: 上リ注液品)		
比較例9	100 ~ 1000	1000 ~ 5000	(追加: 上リ注液品) 等結晶 (結晶より上リ注液品)	10	1

【0035】このように、本発明の方法では、パルス、PR電解の技法を取り入れても粒子の大きさの揃った等結晶の結晶が得られる。従って、均一電気性の増大といったパルス、PR電解のメリットを享受することができ

が生じた。トレンチのパターンは、深さが1 μm 、幅が0. 25 μm 、0. 35 μm 、0. 5 μm の3種類とした。すなわち、アスペクト比で、4. 0、3. 0、2. 0の3種類である。それぞれのトレンチへの埋め込み特性についての結果は表6の通りである。

【表6】
[0037]

	アスペクト比 4.00 場合のトレンチへの埋め込み特性	アスペクト比 3.00 場合のトレンチへの埋め込み特性	アスペクト比 2.00 場合のトレンチへの埋め込み特性
実施例5	良好	良好	良好
比較例5	良好	良好	良好
比較例6	ボイド発生	ボイド発生	良好
比較例7	ボイド発生	良好	良好

【0038】このように、本発明の方法により、トレンチへの埋め込み特性が向上した。すなわち、実施例5、6ではすべてのアスペクト比について良好な埋め込み特性が得られたが、比較例6ではアスペクト比が3. 0及び4. 0と高くなると、ボイドが発生し、そして比較例7ではアスペクト比が4. 0と高くなると、ボイドが発生した。

【図面の簡単な説明】

【0039】
20 【図1】本発明のめっき方法を実施するためのめっき設備の概略図である。

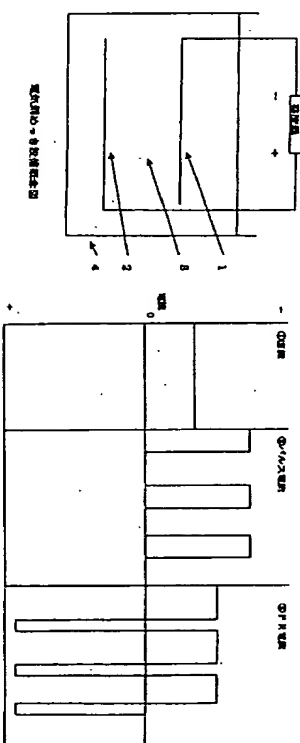
【図2】直流電流、パルス電流や、PR電流の電流波形の相違を示す説明図である。

【符号の説明】

1 半導体ウエハー
2 プローブ
3 電気めっき液
4 電気めっき槽

【図1】

【図2】



フロントページの続き

Ｆターム(参考) 4K023 MA19 BA06 CA01 CB08 CB11
DA07
05
4K024 AA09 AB01 AB03 AB15 BA11
BB12 BC10 CA02 CA07 DB01
GA16
4M104 BB05 BB14 BB17 BB18 BB25
BB27 BB28 BB30 BB32 BB33
CC01 DE52
10